

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/NL04/000879

International filing date: 16 December 2004 (16.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: NL
Number: 1025075
Filing date: 19 December 2003 (19.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 11 February 2005 (11.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

KONINKRIJK DER



NEDERLANDEN

Bureau voor de Industriële Eigendom



Hierbij wordt verklaard, dat in Nederland op 19 december 2003 onder nummer 1025075,

ten name van:

TERRECO

te Geleen

een aanvraag om octrooi werd ingediend voor:

"Werkwijze voor het verwijderen van een verontreiniging uit verontreinigd grondwater",

en dat de hieraan gehechte stukken overeenstemmen met de oorspronkelijk ingediende stukken.

Rijswijk, 22 december 2004

De Directeur van het Bureau voor de Industriële Eigendom,
voor deze,



Mv. D.L.M. Brouwer

UITTREKSEL

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het verwijderen van een verontreiniging uit grondwater waarbij geen grondwater aan de grond hoeft te worden

- 5 onttrokken. De werkwijze volgens de uitvinding omvat daartoe de volgende stappen:
- a) in of op de grond wordt een biologisch actieve laag aangebracht
 - b) het verontreinigde grondwater wordt in contact gebracht met de biologisch actieve laag.

In de biologisch actieve laag wordt de verontreiniging omgezet.

- 10 De biologisch actieve laag kan discontinu worden aangebracht. Het in contact brengen van het verontreinigde grondwater met de biologisch actieve laag kan bijvoorbeeld plaatsvinden met behulp van een gas.

PN24078

- 1 -

WERKWIJZE VOOR HET VERWIJDEREN VAN EEN VERONTREINIGING UIT
VERONTREINIGD GRONDWATER

5

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het verwijderen van een verontreiniging uit verontreinigd grondwater.

Werkwijzen voor het verwijderen van een verontreiniging uit grondwater zijn bekend. Een voorbeeld is het zogenaamde "Pump and Treat"-proces, waarbij het verontreinigde grondwater wordt opgepompt uit de grond, waarna het verontreinigde water vervolgens bovengronds wordt gereinigd.

Nadeel van deze werkwijze is ex-situ reiniging van onttrokken grondwater. Dit leidt tot relatief hoge kosten en een moeilijk regelbaar systeem. Daarnaast ontstaat afval en wordt mogelijk luchtverontreiniging veroorzaakt. Andere voorkomende nadelen zijn dat grondwateronttrekking niet altijd mogelijk is, bijvoorbeeld in verband met verdroging van de grond of zettingen, of dat bij het onttrekken van grondwater grondwaterstandverlaging optreedt, met als gevolg dat er een uitbreiding van de zogenaamde smear zone optreedt. De smear zone is het gebied in de grond dat wel in contact is geweest met het verontreinigde grondwater of een zich op het grondwater bevindende drijfslaag, maar waar zich geen grondwater of drijfslaag meer bevindt. Smear zones ontstaan als gevolg van wisselingen in de grondwaterstand. Omdat de grond in de smear zone wel in contact heeft gestaan met het grondwater of drijfslaag, zal de smear zone, als het grondwater verontreinigd was, ook verontreinigen bevatten. Echter, omdat er niet langer grondwater aanwezig is, kan de smear zone niet worden gereinigd met een techniek waarbij het verontreinigde grondwater wordt opgepompt. Als de smear zone met schoon water in contact komt, bijvoorbeeld als gevolg van variaties in grondwaterstand of infiltraties (bijvoorbeeld door regenwater), zal zich een nieuw oplosbaarheidsevenwicht instellen, waarbij een deel van de in de smear zone aanwezige verontreinigen in het grondwater terechtkomt. Dit leidt tot langdurige saneringen.

Een ander nadeel van de Pump and Treat techniek is dat in deze techniek vaak verstoppingen optreden, bijvoorbeeld door oxidatie van tot dan toe opgelost ijzer. Ook treden vaak biologische verstoppingen op of vindt verzanding plaats van de onttrekkings pijp.

Doel van de uitvinding is het verschaffen van een werkwijze voor het verwijderen van een verontreiniging uit grondwater waarbij geen grondwater aan de grond hoeft te worden onttrokken.

Dit doel wordt bereikt met de werkwijze volgens de uitvinding.

De werkwijze volgens de uitvinding is een werkwijze voor het verwijderen van een verontreiniging uit verontreinigd grondwater, welke werkwijze de volgende stappen omvat:

- a) in of op de grond wordt een biologisch actieve laag aangebracht
- b) het verontreinigde grondwater wordt in contact gebracht met de biologisch actieve laag.

In de biologisch actieve laag wordt de verontreiniging omgezet.

Onder biologisch actieve laag wordt in het kader van deze uitvinding verstaan een laag die biologisch actief materiaal bevat. Onder biologisch actief materiaal wordt verstaan materiaal dat micro-organismen bevat waarmee een verontreiniging kan worden afgebroken of omgezet. De biologisch actieve laag kan zowel continu als discontinu worden aangebracht. In een uitvoeringsvorm wordt de biologisch actieve laag discontinu aangebracht. Een voorbeeld van een discontinue laag is een laag die meerdere sleuven omvat, welke sleuven in vorm en afmetingen gelijk kunnen zijn of kunnen verschillen.

Doorgaans zal de combinatie van aantal, lengte, breedte en diepte van de sleuven zo worden gekozen dat er een optimaal proces ontstaat.

Een goed contact tussen het verontreinigde grondwater en de biologisch actieve laag is belangrijk, maar ook de ligging van een gebied met verontreinigd grondwater en de situatie boven de grond zullen van invloed zijn op de vorm en afmetingen van de biologisch actieve laag. Als tenminste een deel van de biologisch actieve laag in het verontreinigde grondwater wordt aangebracht, wordt daarmee ook het verontreinigde grondwater met de biologisch actieve laag in contact gebracht, en hoeft het verontreinigde grondwater slechts beperkt in beweging gebracht te worden.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze wordt de biologisch actieve laag zodanig aangebracht dat de biologisch actieve laag in direct contact met het grondwater komt te staan.

Het is echter ook mogelijk om de biologisch actieve laag niet in direct contact met het grondwater aan te brengen. In die gevallen moet het verontreinigde grondwater actief één of meerdere malen in contact worden gebracht met de biologisch actieve laag. In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de uitvinding wordt het contact tussen het verontreinigde grondwater en de biologisch actieve laag tot stand gebracht door het verontreinigde grondwater in of boven de biologisch actieve laag te brengen.

In een voorkeursuitvoeringsvorm wordt het verontreinigde grondwater met behulp van een gas één of meerdere malen in contact gebracht met de biologisch actieve laag. Doorgaans wordt het gas met behulp van één of meerdere buizen in de grond geïnjecteerd, en wel in of onder het verontreinigde grondwater. De één of
5 meerdere buizen worden aangebracht tot een diepte en op een onderlinge afstand die bepaald wordt door de aard van de ondergrond en de horizontale en verticale omvang van de vervuiling. De buizen kunnen over een deel van hun lengte zijn geperforeerd, bijvoorbeeld over een lengte van 0.5-1.5 m. Bij het plaatsen van de buizen kan langs de buitenwand van de buizen ruimte in de grond ontstaan. Om te voorkomen dat het
10 gas dat door de buizen heen wordt geïnjecteerd onmiddellijk door die ruimte naar het maaiveld opstijgt, wordt een gasdicht materiaal om de buizen gestort, bijvoorbeeld bentoniet. Echter, niet de gehele onderkant van de buis en het eventueel aanwezige geperforeerde deel van de buis mag met een gasdicht materiaal worden omstort. Omstorting kan wel plaatsvinden, maar dan met een gasdoorlatend materiaal, zoals
15 bijvoorbeeld zand.

In het maaiveld worden of zijn tussen en naast de injectiepijpen een continue of discontinue bioactieve laag gemaakt waarvan de lengte en breedte bepaald wordt door de omvang en de concentratie aan vervuiling en de diepte door de stand van het grondwater en het al dan niet aanwezig zijn van drijfslagen. Door lucht met een
20 voldoende hoge druk op de buizen te zetten, wordt het grondwater middels het airlift principe in beweging gebracht waardoor de sleuven met daarin de biologisch actieve laag worden doorstroomd. De micro-organismen in de biologisch actieve laag zorgen voor de gewenste omzetting.

Het principe van dit proces is schematisch weergegeven in Figuur 1.
25 In Figuur 1 wordt met stippellijn (1) het niveau aangegeven tot waarop grondwater aanwezig is. Met (2) worden de plaatsen aangegeven waar zich een biologisch actieve laag bevindt. Met (3) worden de buizen aangegeven waarmee een gas in de bodem wordt geïnjecteerd. Dergelijke buizen worden ook wel injectielansen genoemd. Met de bij (4) getekende kromme pijlen wordt schematisch aangegeven hoe het grondwater
30 gaat circuleren als gevolg van de in de bodem geïnjecteerde lucht.

Door een zuurstofhoudend gas te gebruiken om het contact tussen de biologisch actieve laag en het verontreinigde grondwater tot stand te brengen, worden aerobe omzettingen in de biologisch actieve laag bevorderd.

Door zuurstof-arm of zuurstofvrij gas te gebruiken kunnen anaerobe
35 omzettingen worden bevorderd.

Door in tijd het gebruik van zuurstof-arm of zuurstofvrij gas af te wisselen met het gebruik van zuurstof-rijk gas, kunnen in een biologisch actieve laag zowel anaerobe als aerobe omzettingen plaatsvinden. Dit is een voordeel als een verontreiniging eerst bijvoorbeeld anaeroob wordt omgezet naar een verbinding die
5 weliswaar anders is maar toch als een verontreiniging wordt beschouwd, en de resulterende producten van de anaerobe omzetting vervolgens aeroob worden omgezet naar verbindingen die niet als verontreinigingen worden beschouwd.

In een andere uitvoeringsvorm wordt in plaats van door middel van een gas het verontreinigde grondwater met de biologisch actieve laag in contact
10 gebracht door middel van het verpompen van het verontreinigde grondwater naar de biologisch actieve laag. Het is ook mogelijk om een combinatie gas-injectie en verpompen van verontreinigd grondwater te gebruiken, teneinde het verontreinigde grondwater in contact te brengen met de biologisch actieve laag.

Elke keer dat het verontreinigde grondwater in contact komt met de
15 biologisch actieve laag, zal tenminste een deel van de verontreiniging worden omgezet of afgebroken. Afhankelijk van de concentratie van de verontreiniging in het grondwater en de activiteit van de biologisch actieve laag en de afmetingen van de biologisch actieve laag zal het verontreinigde grondwater één of meerdere keren met de biologisch actieve laag in contact moeten komen om tot de gewenste zuiverheid van
20 het grondwater te komen.

Bij voorkeur wordt het verontreinigde grondwater meer dan één keer in contact gebracht met de biologisch actieve laag.

In een voorkeursuitvoeringsvorm wordt het verontreinigde grondwater aan de onderkant van het verontreinigde gebied weggepompt met behulp van een
25 pomp en vervolgens wordt het verontreinigde grondwater in of op de biologisch actieve laag gepompt. Het verontreinigde grondwater zakt vervolgens door de biologisch actieve laag. Door steeds maar water uit het verontreinigde gebied onder de biologisch actieve laag weg te pompen en in of op de biologisch actieve laag te pompen, ontstaat er een circulerend watersysteem, waarbij het grondwater zolang het nog
30 verontreinigingen bevat elke keer dat het de biologisch actieve laag passeert verder wordt gereinigd. Bij een dergelijke circulatie vindt niet op grote schaal onttrekking van grondwater aan de bodem plaats. Zo het water al boven het maaiveld komt, wordt het direct weer in de zich op of onder het maaiveld bevindende biologisch actieve laag gepompt. Bij voorkeur worden aan het verontreinigde water dat is opgepompt één of
35 meerdere stoffen toegevoegd die micro-organismes in de biologisch actieve laag nodig

hebben om de verontreiniging om te zetten. Een voorbeeld van een dergelijke stof voor
aerobe omzettingen is zuurstof. Door te voorkomen dat de aanvoer van zulke stoffen
aan beperkingen onderhevig is zal de omzetting van de verontreiniging optimaal blijven
verlopen en zal de werkwijze volgens de uitvinding doorgaans in kortere tijd de
5 gewenste hoeveelheid verontreinigingen uit het grondwater verwijderd hebben dan
zonder de aan het opgepompte grondwater toegevoegde stoffen. De keuze van een
eventueel toe te voegen stof wordt bepaald door de gewenste omzetting. Bijvoorbeeld
voor het verwijderen van nitraat uit grondwater, waarbij de micro-organismen in de
biologisch actieve laag anaëroob de gewenste omzetting doen plaatsvinden, is het
10 zinvol een organische koolstofbron toe te voegen aan het opgepompte grondwater
voor dit de biologisch actieve laag passeert.

In een voorkeursuitvoeringsvorm wordt het verontreinigde grondwater
met behulp van een gas meer dan één keer in contact gebracht met de biologisch
actieve laag. Als gevolg van het air-lift principe leidt het injecteren van gas tot circulatie
15 van het verontreinigde grondwater. Dit wordt geïllustreerd in Figuur 1. Het voordeel van
de laatstgenoemde uitvoeringsvorm is dat het gas dat wordt geïnjecteerd stoffen bevat
of dat aan het gas dat wordt geïnjecteerd stoffen kunnen worden toegevoegd die
micro-organismen in de biologisch actieve laag nodig hebben om de verontreiniging om
te zetten. Een voorbeeld van een dergelijke stof voor aërobe omzettingen is zuurstof.
20 Door te voorkomen dat de aanvoer van zulke stoffen aan beperkingen onderhevig is
zal de omzetting van de verontreiniging optimaal blijven verlopen en zal de werkwijze
volgens de uitvinding doorgaans in kortere tijd de gewenste hoeveelheid
verontreinigingen uit het grondwater verwijderd hebben dan zonder de in het gas
aanwezige of aan het gas toegevoegde stoffen. Nog een voordeel van het gebruik van
25 een gas om het verontreinigde grondwater in contact te brengen met de biologisch
actieve laag is dat eventueel aanwezige vluchtige stoffen met het gas mee kunnen
stromen naar de biologisch actieve laag. In de voorkeursuitvoeringsvorm waarin het
verontreinigde grondwater met behulp van een gas in contact wordt gebracht met de
biologisch actieve laag kunnen dus tegelijkertijd zowel vluchtige als wateroplosbare
30 verontreinigingen worden verwijderd.

De werkwijze volgens de uitvinding is geschikt voor het verwijderen van elke
verontreiniging die in water oplost. Bij voorkeur is de verontreiniging die met de
werkwijze volgens de uitvinding wordt verwijderd goed oplosbaar.
Als een verontreiniging goed oplosbaar is zal de werkwijze sneller tot de gewenste

verwijdering leiden dan bij een minder goed oplosbare verontreiniging. In tegenstelling tot de bekende Pump and Treat werkwijze, is de werkwijze volgens de uitvinding ook geschikt voor het verwijderen van slecht oplosbare verontreinigingen, al zal het doorgaans meer tijd kosten om slecht oplosbare verontreinigingen tot op het gewenste
5 niveau te verwijderen, omdat er slechts weinig van een slecht oplosbare verontreiniging in het grondwater is opgelost en er dus ook weinig in contact komt met de biologisch actieve laag. Door het verontreinigde grondwater waarin een slecht oplosbare verontreiniging zit echter veelvuldig in contact te brengen met een biologisch actieve laag, is het toch heel goed mogelijk dergelijke verontreinigingen met de
10 werkwijze volgens de uitvinding te verwijderen. In het kader van deze uitvinding wordt een slecht oplosbare verbinding gedefinieerd als een verbinding met een oplosbaarheid tussen één molecuul/m³ grondwater en 10 gram/m³ grondwater. Alle verbindingen met een hogere oplosbaarheid dan 10 gram/m³ grondwater worden gedefinieerd als goed oplosbaar.

15 Bij de Pump and Treat werkwijze, waar het verontreinigde water wordt opgepompt en afgevoerd, zal om een slecht oplosbare verontreiniging te kunnen verwijderen enorm veel water aan de bodem moeten worden onttrokken en afgevoerd of geherinfiltrated, met alle nadelen van dien.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de uitvinding wordt
20 aan het grondwater een detergent toegevoegd. Onder een detergent wordt in het kader van de uitvinding verstaan elke stof die het in oplossing gaan van de te verwijderen verontreiniging bevordert. Bij voorkeur wordt een biologisch afbreekbaar detergent gebruikt. Bij voorkeur wordt een detergent gebruikt dat zich minder goed aan de te reinigen grond hecht dan de te verwijderen verontreiniging. Met meer voorkeur hecht
25 de detergent zich niet of nauwelijks aan de te reinigen grond.

De werkwijze volgens de uitvinding wordt bij voorkeur toegepast voor het verwijderen van stikstofhoudende verontreinigingen, zoals bijvoorbeeld NH₃. Voor de verwijdering van stikstofhoudende verontreinigingen omvat de werkwijze een nitrificatie-stap, gevolgd door een de-nitrificatie-stap. In een uitvoeringsvorm worden
30 eerst sleuven gegraven waarin de biologisch actieve laag wordt aangebracht, en vervolgens worden buizen aangebracht waarmee lucht wordt geïnjecteerd in de bodem onder het verontreinigde grondwater, waardoor het verontreinigde grondwater als gevolg van het air-lift principe in beweging komt en daardoor ook in contact wordt gebracht met de biologisch actieve laag. In de biologisch actieve laag vindt de aerobe
35 omzetting van de stikstofhoudende verontreiniging naar nitraat plaats, bijvoorbeeld de

omzetting van NH_3 naar NO_3^- , onder invloed van micro-organismes in aanwezigheid van lucht.

Met behulp van de geïnjecteerde lucht wordt het verontreinigde water gerecirculeerd over de biologisch actieve laag tot de concentratie van de stikstofhoudende verontreiniging tot het gewenste niveau is gereduceerd. Na deze nitrificatie-stap, volgt dan de denitrificatie-stap. In de denitrificatie-stap wordt aan het nitraat-bevattende grondwater een electronen-acceptor (in de vorm van een organische koolstofbron) toegevoegd, in aanwezigheid waarvan in de biologisch actieve laag de omzetting van nitraat naar N_2 plaatsvindt.

5 In een uitvoeringvorm vindt het denitrificatieproces plaats door via de buizen waarmee in de nitrificatiefase lucht werd geïnjecteerd nu het nitraat-bevattende grondwater op te pompen, en bovengronds de electronen-acceptor aan het nitraatbevattende water toe te voegen, waarna het nitraatbevattende water op de biologisch actieve laag wordt gepompt, waar de micro-organismes in aanwezigheid van de electronen-acceptor de omzetting van nitraat naar N_2 doen plaatsvinden. Deze uitvoeringvorm wordt geïllustreerd door figuur 2. In figuur 2 wordt met stippellijn (1) het niveau aangegeven tot waar het grondwater staat, met (2) worden de plaatsen waar zich een biologisch actieve laag bevindt aangegeven. Met (3) wordt de buis aangegeven waarmee grondwater waaraan een electronen-acceptor is toegevoegd wordt geïnjecteerd. Bij (4) worden de buizen aangegeven waarmee het nitraat-bevattende grondwater aan de bodem wordt onttrokken. De pomp staat schematisch weergegeven bij (5), en (6) geeft het punt aan waarop de electronen-acceptor aan het grondwater wordt toegevoegd.

10 15 20

Een voordeel van het toevoegen van de electronenacceptor aan opgepompt grondwater is dat het oppompen van grondwater het mogelijk maakt om eenvoudig de concentratie van nitraat te bepalen, waarna de dosering van de electronacceptor daarop kan worden aangepast. Het is echter ook goed mogelijk om het nitraathoudende grondwater met behulp van een gas via het air lift principe weer in contact te brengen met de biologisch actieve laag, en aan het gas een vluchtige electron-acceptor toe te voegen, zodat het gehele proces in de bodem kan plaatsvinden. In beide uitvoeringsvormen vindt de verwijdering van de stikstofhoudende verontreiniging in situ plaats, omdat de omzetting van de verontreiniging in de biologisch actieve laag die in of op de bodem is aangebracht plaatsvindt.

25 30

CONCLUSIES

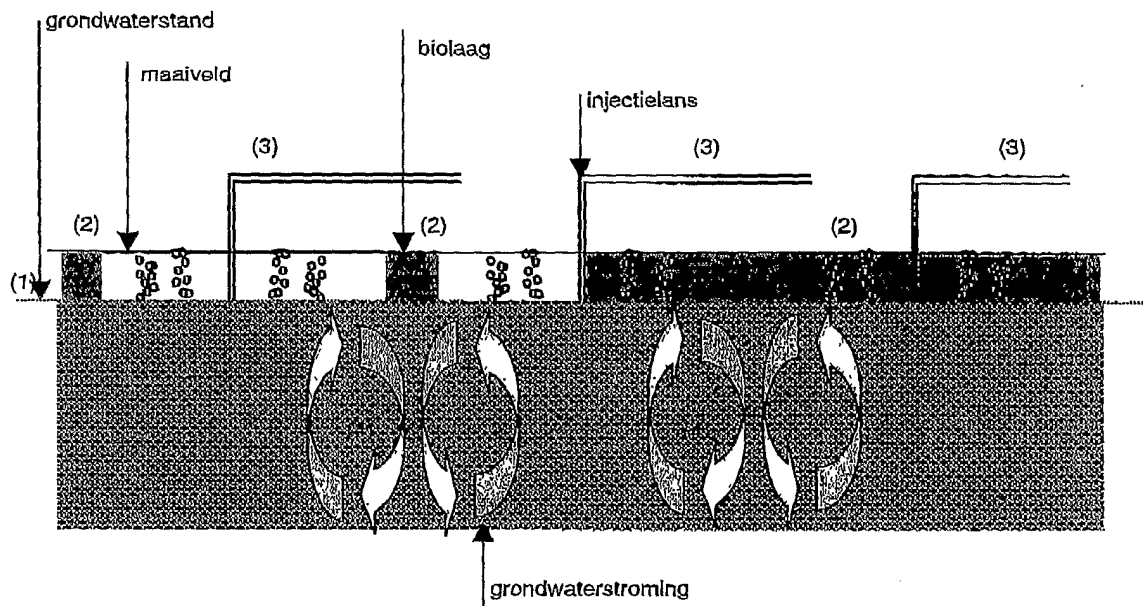
- 1) Werkwijze voor het verwijderen van een verontreiniging uit verontreinigd
grondwater, welke werkwijze de volgende stappen omvat:
 - 5 a) in of op de grond wordt een biologisch actieve laag aangebracht
 - b) het verontreinigde grondwater wordt in contact gebracht met de biologisch
actieve laag.
- 2) Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk dat de biologisch actieve laag
discontinu wordt aangebracht.
- 10 3) Werkwijze volgens conclusies 1-2, met het kenmerk dat de biologisch actieve
laag een diepte heeft die zodanig is dat het onderste deel van de laag zich in het
grondwater bevindt.
- 15 4. Werkwijze volgens een der conclusies 1-3, met het kenmerk dat het
verontreinigde grondwater in of boven de biologisch actieve laag wordt gebracht.
5. Werkwijze volgens een der conclusies 1-4, met het kenmerk dat het
verontreinigde grondwater met behulp van een gas herhaalde malen in contact
20 wordt gebracht met de biologisch actieve laag.
6. Werkwijze volgens een der conclusies 1-5, met het kenmerk dat het
verontreinigde grondwater via verpompen in contact wordt gebracht met de
biologisch actieve laag.
- 25 7. Werkwijze volgens een der conclusies 1-6, met het kenmerk dat het
verontreinigde grondwater herhaalde malen in contact wordt gebracht met de
biologisch actieve laag.
8. Werkwijze volgens een der conclusies 1-7, met het kenmerk dat de
30 verontreiniging goed oplosbaar is.
9. Werkwijze volgens een der conclusies 1-8, met als kenmerk dat tijdens de
werkwijze een electronen-acceptor wordt toegevoegd.

- 9 -

10. Werkwijze volgens een der conclusies 1-9, met als kenmerk dat ammoniak via nitrificatie wordt omgezet in nitraat en daaropvolgend nitraat via het toevoegen van een koolstof houdende component wordt omgezet in N_2
- 5 11 Werkwijze volgens een der conclusies 1-10, waarin de verontreiniging NH_3 is, en welke werkwijze de volgende stappen omvat:
- 10 a) in of op de grond wordt een biologisch actieve laag aangebracht
- b) het verontreinigde grondwater wordt onder aerobe condities in contact gebracht met de biologisch actieve laag waardoor in de biologisch actieve laag NH_3 in NO_3^- wordt omgezet
- 15 c) stap b) wordt herhaald gedurende een tijd die nodig is om de concentratie NH_3 tot het gewenste niveau te verlagen
- d) vervolgens het grondwater waarin de concentratie NH_3 tot het gewenste niveau is verlaagd onder anoxische condities in contact te brengen met de biologisch actieve laag
- 15 e) stap d) wordt herhaald gedurende de tijd die nodig is om de concentratie NO_3^- tot het gewenste niveau te verlagen.
- 20 12. Werkwijze volgens een der conclusies 1-11, met het kenmerk dat een detergent wordt toegevoegd.

1/2

Figuur 1



Figuur 2

